Ueber die Constitution

einiger neuer Pseudocumolderivate

und des Durols.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

August Reuter.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1878.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0222

Während die Constitution des Pseudocumols selber schon unmittelbar nach der Entdeckung dieses Kohlenwasserstoffs durch Fittig von diesem Chemiker der Thatsache entnommen werden konnte, dass sowohl aus Meta- wie aus Paraxylol durch Einführung einer Methylgruppe Pseudocumol entsteht, — ist es bisher nicht möglich gewesen, die Stellung der weiter eingetretenen Atome oder Atomgruppen in Monoderivaten des Pseudocumols zu ermitteln.

Es ist hier in jedem einzelnen Falle die Entscheidung zwischen nicht weniger als drei Möglichkeiten zu treffen. Hierzu fehlte es aber bisher namentlich an der genauen Kenntniss der Constitution geeigneter Xylolderivate, auf welche man für die Ortsbestimmung bei Pseudocumolderivaten hätte zurückgreifen können.

Nachdem nun kürzlich von Herrn Professor Jacobsen eine grosse Reihe von Abkömmlingen aller drei Xylole, darunter namentlich die Xylenole, ausführlich untersucht und ihrer Constitution nach bestimmt wurden, bot sich die Aussicht, daran anknüpfend auch über die Monoderivate des Pseudocumols den bisher vermissten Aufschluss zu erhalten.

Als einen dahinführenden Weg habe ich bei der hier vorgelegten Arbeit den folgenden gewählt:

Ausgehend von der Pseudocumolsulfonsäure, die sich jetzt leicht aus Steinkohlentheeröl in erheblicher Menge gewinnen lässt, wollte ich das ihr entsprechende Hydroxylderivat — das Pseudocumenol — darstellen. Durch geeignete Oxydation musste dieses voraussichtlich eine der Oxymesitydensäure entsprechende Oxysäure liefern. Aus dieser konnte durch Abspaltung der Carboxylgruppe eines der Xylenole erhalten werden, deren Constitution

wir jetzt kennen. Damit wäre dann auch diejenige der Pseudocumolschwefelsäure und des daraus gewonnenen Pseudocumenols mit Sicherheit bestimmt. Es trat dann als nächst liegende Aufgabe die Beantwortung der Frage hinzu, ob in dem Monobrom-Pseudocumol das Bromatom dieselbe Stellung einnimmt, wie die Sulfongruppe in der Pseudocumolschwefelsäure. Die Bejahung dieser Frage würde ohne Weiteres auch die Constitution des Durols ausser Frage stellen, für welches bisher nur vermuthungsweise von Paul Jannasch[1]) die Stellung 1, 3, 4, 6 angenommen werden konnte.

Meine erste Aufgabe war demnach die Darstellung und Untersuchung des bisher nicht bekannten Pseudocumenols.

Das Ausgangsmaterial dafür lieferte die nach Vorschrift des Herrn Professor Jacobsen[2]) aus hochsiedendem Steinkohlentheeröl hergestellte krystallisirte Pseudocumolsulfonsäure. Aus dem käuflichen zwischen 145—170° siedendem Theeröl ward die zwischen 159—168° übergehende Portion durch mehrmalige, fractionirte Destillation isolirt und mit Schwefelsäure behandelt. Die aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von der geeigneten Menge Wasser erhaltene krystallisirte Säure war nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein. Zum Belege dafür ward aus einer geeigneten Menge der Säure der Kohlenwasserstoff abgeschieden und in das Trinitroproduct übergeführt. Es lieferte aus Benzol krystallisirt nur die für das Pseudocumol charakteristischen derben Krystalle, und selbst in der zur Trockne eingedampften Mutterlauge liessen sich keinerlei fremdartige Krystalle entdecken.[3])

Ein vorläufiger Versuch, die Pseudocumolsulfonsäure mit Kalihydrat über freiem Feuer zu schmelzen, ergab bald eine sehr starke Bräunung der Substanz, wenn auch die Hitze gemässigt und die Schmelze stark gerührt ward.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. X. 1355.
[2]) Annal. d. Ch. 184, pag. 198.
[3]) Fittig u. Wackenroder, Annal. 151, pag. 293.

Fittig und Hoogewerff[1]) erhielten beim Schmelzen der Mesitylensulfonsäure mit Kalihydrat bessere Resultate bei im Luftbade regulirter Temperatur, während allerdings Biedermann und Ledoux[2]) aus dieser Vorsicht keinen merklichen Nutzen ziehen konnten. Es wurde daher das Kalisalz der Pseudocumolsulfonsäure versuchsweise mit der dreifachen Menge Kalihydrat bei den verschiedensten Temperaturen einige Stunden im Luftbade erhitzt; aber erst als starke Bräunung eingetreten war, wie bei dem Schmelzen über freiem Feuer, traten geringe Spuren eines Phenols im wässerigen Destillate der gelösten und angesäuerten Schmelze auf. Eine Oxysäure war nicht nachzuweisen. Dagegen liess sich aus dem neutralisirten und eingedampften Retortenrückstande die Hauptmenge des sulfonsauren Salzes durch Alkohol unverändert wieder ausziehen. Der daraus abgeschiedene Kohlenwasserstoff lieferte Trinitropseudocumol.

Erst ein mehrstündiges Schmelzen in der Silberschale über freiem Feuer lieferte gute Resultate. Die fortwährend gerührte Masse erhielt eine schwarzbraune Farbe und schied sich zuletzt in zwei deutliche, nicht mit einander mischbare Schichten. — Wie sich später bei der näheren Untersuchung des Pseudocumenols zeigte, besteht die weiche, harzartige, auf dem geschmolzenen Kalihydrat schwimmende Masse aus dem Pseudocumenolkalium, welches in sehr concentrirter Lauge und in dem geschmolzenen Hydroxyd nicht löslich ist. — Das Schmelzen ward nun unterbrochen.

Die erkaltete, in Wasser gelöste Schmelze lieferte jetzt auf Zusatz von Salzsäure eine starke, flockige Ausscheidung, welche ebenso wie der ätherische Auszug des Filtrats der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, zuerst eine reiche Ausbeute eines theilweise schon in der Kühlröhre erstarrenden Phenols gab. Nach einiger Zeit

---

[1]) Annal. 150, pag. 329.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 8, pag. 250.

wechselte das Destillat seinen Charakter, der Phenolgeruch verschwand fast ganz, und das leicht getrübte Destillat zeigte nur geringe flockige Ausscheidungen, welche unter dem Mikroscop kaum als Nadeln zu erkennen waren und und im Alkohol als Lakmuspapier gelöst, dieses stark rötheten. Die Destillation ward unter öfterem Erneuern des Wassers fortgesetzt, wobei das Destillat klar wurde und zuletzt mit Eisenchlorid nur geringe Färbung gab. Es waren jetzt im wässerigen Retortenrückstande nur noch pechartige Ballen, aus denen sich durch partielle Fällung und dergleichen kein weiterer Körper, besonders keine nicht flüchtige Säure isoliren liess.

Die Trennung des Phenols von der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure wurde dann in der Folge weit leichter durch Ausschütteln der ätherischen Lösung beider Körper mit Natriumcarbonat bewirkt.

Pseudocumenol.

$C_6 H_2 (CH_3)_3 OH.$

Unterwirft man das auf ebenerwähnter Weise von der Säure befreite Phenol der Destillation mit Wasserdämpfen, womit es sich sehr leicht verflüchtigt, so erhält man dasselbe rein weiss. Es verstopft beim Anfange der Destillation leicht ziemlich weite Kühlröhren. Der zuletzt übergehende Theil ist noch leicht getrübt. Nach kurzem Stehen durchsetzt es sich mit langen, dünnen Nadeln, die Flüssigkeit wird klar und enthält keine erheblichen Mengen Phenol mehr gelöst. In Alkohol löst sich das Phenol sehr leicht, und schon eine geringe Spur von Aether verhindert die Krystallisation vollständig. Ist es durch Destillation mit Sodalösung von den letzten Spuren anhängender Oxysäure befreit, so giebt es mit Eisenchlorid keine Färbung. Es schmilzt bei 69° und siedet bei 240 — 241°. Nur die letzten Retortenrückstände bräunten sich leicht, und der Siedepunkt stieg dabei auf 243°. Nach dem Erkalten waren Retorte und Vorlage vollständig von schönen, weichen, glänzenden Nadeln durchsetzt.

Der Elementaranalyse unterworfen ergaben

0,1845 Gr. Substanz:
0,1463 Gr. Wasser und
0,5367 Gr. Kohlensäure.

Gefunden:	Berechnet:
79,33 % C	79,4 % C
8,81 % H	8,82 % H

für $C_9 H_{12} O$. Der besprochene Körper ist also Pseudocumenol.

Von dem isomeren Mesitol unterscheidet es sich durch das Fehlen der Reaction mit Eisenoxydsalzen, durch den höheren Siedepunkt und etwa noch dadurch, dass es nur durch Oberflächenspannung vom Wasser getragen wird, sonst aber specifisch schwerer wie Wasser ist (Vergl. Mesitol. Biedermann u. Ledoux, Ber. d. D. Chem. Ges. 8, pag. 250). Zur weiteren Charakterisirung meines Pseudocumenols mögen hier noch einige Derivate desselben folgen:

Pseudocumenolsulfonsäure.

$C_6 H (CH_3)_3 HSO_3 OH$.

Bringt man das Pseudocumenol mit concentrirter Schwefelsäure in einer gut verkorkten Flasche zusammen, so löst sich dasselbe leicht darin auf. In kurzer Zeit scheiden sich aus der dunkelrothen klaren Lösung in reichlicher Menge kleine, glänzende, farblose Krystalle ab, von der Form des Kupfersulfats. Schnell auf der Saugpumpe abgesogen, erhalten sie sich in trockener Luft längere Zeit. Löst man sie durch Zusatz von Eisstückchen, so kann man die Lösung im Vacuum verdunsten. Die Säure trocknet dort zu einer undeutlichen Krystallmasse zusammen, aus welcher bald in feuchter Luft lange dünne Nadeln von reinem Pseudocumenol herauswittern. Verdünnt man die ursprüngliche Lösung des Pseudocumenols in concentrirter Schwefelsäure nur wenig durch Zusatz von einigen Stückchen Eis, so gesteht die Masse bald zu einem aus compacten Nadeln bestehenden Breie, der abgesogen ebenfalls eine klare Lösung mit mehr Eis giebt

und sich grade so wie die vorher erwähnte Krystallart erhält. Dass eine von beiden nicht etwa die zu erwartende Disulfonsäure war, zeigen die weiter unten zu beschreibenden Salze. Auch verwandeln sich die noch mit ganz concentrirter Schwefelsäure benetzten Krystalle unter dem Mikroscop, sobald sie Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, zunächst in compacte Nadeln, dann durch locale Erhitzung in Oeltropfen, welche später erstarren und reines Pseudocumenol sind.

Die Säure krystallisirt also wasserfrei aus concentrirter Schwefelsäure, in der sie noch ziemlich leicht löslich ist, wasserhaltig aus verdünnter Schwefelsäure und ist in reinem Wasser äusserst leicht löslich. Auf eine Wasserbestimmung der zweiten Krystalle wurde wegen der grossen Unbeständigkeit der Säure verzichtet. Die

Salze der Pseudocumenolsulfonsäure

sind beständiger. Sie sind alle leicht löslich in Wasser. Die Lösung des Kupfersalzes lieferte, sehr stark eingeengt, fast weisse, undeutlich krystallinische Warzen. Das ebenso leicht lösliche Zinksalz ergab lange, schmale, vorne zugespitzte, durchsichtige Blättchen. Dem äusserst ähnlich krystallisirt das Kalisalz; das Kalksalz giebt klare Blättchen, welche sich schon bei circa 75° zersetzen. Das Natronsalz giebt schöne, moosartige Gruppen, welche noch eine Temperatur von 130° aushalten. Zur Darstellung der eben erwähnten Salze diente das

Pseudocumenolsulfonsaure Barium

$[C_6 H (CH_3)_3 OH SO_3]_2 Ba.$

Zur Darstellung desselben ward die klare, kalte, durchaus nicht nach Phenol riechende Lösung der Sulfonsäure in überschüssigen kohlensauren Baryt eingetragen auf 80—90° erwärmt, filtrirt und vorsichtig eingedampft. Man erhält es dann in warzenförmig gruppirten Blättchen, welche sich weniger leicht wie die vorher erwähnten Salze in Wasser lösen. Bis 90° erwärmt, verlieren sie kein Wasser, wenig über 90° zersetzen sie sich. Bei der Bariumbestimmung ergaben

0,2794 Gr. Substanz
0,115 schwefelsauren Baryt
d. h. 24,2 % Ba. Berechnet für das wasserfreie Salz 24,1 %.

Das beständige Natronsalz ward zwecks Darstellung eines Dihydroxylderivats mit Kalihydrat geschmolzen. Aus der bald schwarz werdenden Schmelze liess sich aber kein analysirbarer Körper isoliren.

Monobrompseudocumenol

$C_6 H (CH_3)_3 OH Br$.

Wird ein Molekül Brom mit einem Molekül Pseudocumenol beide in essigsaurer Lösung in der Kälte tropfenweise zusammengebracht, so tritt momentane Entfärbung ein. Wird die Lösung jetzt in Wasser gegossen, so scheiden sich aus der milchig getrübten Flüssigkeit bald lange, harte, farblose Nadeln ab, und die Flüssigkeit wird nach einigen Stunden klar. Man filtrirt jetzt, wäscht mit Wasser und befreit die Krystalle durch starkes Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden, öligen Nebenproducte, welches sich bei der weitern Untersuchung nicht als das mögliche isomere Monobrompseudocumenol erwies. Es hatte in dem Falle bei weiterer Einwirkung von Brom das einzig mögliche weiter unten beschriebene Dibromproduct liefern müssen. Die durch Abpressen rein erhaltene Masse krystallisirte aus concentrirtem Alkohol, erst wenn fast aller Alkohol verdunstet, in harten Nadeln. Wird die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, so verhält sie sich so wie die essigsaure Lösung. Mit Wasserdämpfen ist die Monobromverbindung sehr leicht flüchtig. Sie löst sich in Kalilauge; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 32 und 33°. Sie siedet unter Zersetzung bei 250°. Die Analyse ergab für 0,7715 Gr. Substanz 0,6636 Bromsilber;

Gefunden:	Berechnet:
36,6 % Br.	37,1 % Br.

Der gleiche Körper ward bei der Behandlung von Pseudocumenol mit Phosphorpentabromid erhalten, da sich der letztgenannte Körper bekanntlich äusserst leicht dissociirt.

Ausserdem bildete sich dabei Phosphorsäureäther, der aber nicht in einem analysirbaren Zustande erhalten wurde. Das erwartete Monobrompseudocumol entstand nicht.

Ein Schmelzen des Monobrompseudocumenols mit Kalihydrat, zwecks Darstellung eines Dihydroxylderivats hatte nicht den gewünschten Erfolg. Ebenso resultatlos verlief die Behandlung mit feuchtem Silberoxyd und Wasser: Ein mehrstündiges Kochen am aufrechtstehenden Kühler liess zwar eine bedeutende Menge Bromsilber entstehen, aber es hatte sich statt des erwarteten Dihydroxylderivats ein amorpher, weisser Körper gebildet, der in Alkalien unlöslich war. In Aether war derselbe sehr leicht löslich und wurde daraus durch Alkohol gefällt, krystallisirt konnte er nicht erhalten werden.

Dibrompseudocumenol

$C_6 (CH_3)_3 OH Br_2$.

Ueberschüssiges Brom wirkt auf Pseudocumenol sehr lebhaft ein. Lässt man das überschüssige Brom abdunsten, wäscht den gebildeten Krystallbrei mit Wasser und presst ab, so erhält man aus heissem Alkohol das Dibrompseudocumenol in harten, langen weissen Nadeln, welche bei 150 ° schmelzen. In Wasser sind sie unlöslich. Die Analyse entschied für Dibrompseudocumenol.

Oxyxylylsäure.

$C_6 H_2 (CH_3)_2 OHCOOH$.

Das Pseudocumenol löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Bei grösserer Concentration der letzteren scheidet sich jedoch die Flüssigkeit in 2 Schichten. Schmilzt man das reine Phenolkalium weiter mit überschüssigem Kalihydrat, so entsteht bald wieder die oben erwähnte schwarzbraune Schmelze. Setzt man das Erhitzen längere Zeit unter stetem Umrühren fort, so wird die Masse wieder homogen und liefert gelöst, angesäuert und der Destillation unterworfen nur geringe Mengen von unangegriffenem Pseudocumenol, vorzugsweise jedoch die schon bei der ersten Schmelze erwähnte Säure.

Unterbricht man die Destillation, sobald kein Cumenol mehr übergeht, so kann man eine grössere Menge flockiger, vorher in heissem Wasser gelöster brauner Ausscheidung abfiltriren. Dieselbe Masse erhält man auch auf Zusatz von Säure, zu dem Auszuge der oben erwähnten, ätherischen Lösung mit Soda. Ein einigermassen schwerlösliches Salz der Oxysäure, welches zu deren Isolirung und Reinigung geeignet wäre, habe ich nicht gefunden; auch Krystallisiren der Säure selbst, oder particlle Fällung derselben führte nicht zum Ziele. Nur sehr langwieriges Destilliren der sehr schwer mit Wasserdämpfen sich verflüchtigenden Säure lieferte ein zuerst leicht getrübtes Destillat, welches mit Soda eingedampft und mit Säure übersättigt im Anfange der Destillation aus circa 7000 Theilen Destillat ein Theil getrockneter reiner Oxysäure lieferte. Von einem nicht in Soda löslichen, weissen, schmierigen Körper, der nicht weiter untersucht werden konnte, befreit man die Säure leicht durch nochmaliges Lösen in Soda, filtriren und abscheiden. Man erhält sie so reinweiss. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich; in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich; schwerlöslich ist sie in heissem Wasser und krystallisirt daraus in federartig gruppirten Nadeln oder kleinen compacten Krystallen, anscheinend kurzen, rhombischen Prismen. Da die Theorie das Auftreten mehrerer, isomerer Säuren zulässt, und auch bei der Oxydation des Pseudocumols zwei einbasische Säuren entstehen, wurden beide Arten Krystalle für sich untersucht. Sie zeigten indess durchaus das gleiche Verhalten. Bei 160—170° beginnen sie zu sublimiren; schnell erhitzt, schmelzen sie bei 195—197°. Erhitzt man sehr vorsichtig zwischen Uhrgläsern, so sublimirt die Säure vollständig und bildet dann sehr schöne, federartige Gruppen, die aus einzelnen, kleinen, aneinandergereihten, compacten Krystallen bestehen. Beide Krystallarten zeigten ferner dieselben Löslichkeitsverhältnisse, gaben beide mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Nimmt man hierzu noch, dass die Säure ein völlig homogenes, wenn auch nicht gerade schön kry-

stallisirendes Barytsalz bildet. So ist die Vermuthung ausgeschlossen, man habe es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun.

Durch Abspaltung der Carboxylgruppe aus der Oxyxylylsäure war es möglich auf Grund der Untersuchungen des Herrn Professor Jacobsen über die Xylenole Aufschluss über die Stellung des im Pseudocumol durch die Sulfonsäure resp. Hydroxylgruppe substituirten Wasserstoffatoms zu erhalten. Um daher die immerhin nicht grosse Ausbeute an reiner Oxyxylylsäure nicht unnöthig zu verringern, verzichtete ich auf eine Elementaranalyse derselben und beschränkte mich zur näheren Charakterisirung der Säure auf die Untersuchung des

Oxyxylylsauren Bariums.

$[C_6 H_2 (CH_3)_2 OHCO_2]_2 Ba.$

Wird die heisse, wässerige Lösung der Säure mit Barytwasser versetzt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, so erhält man das leicht lösliche Bariumsalz, welches in kleinen, compacten Krystallen erhalten wurde. Dieselben verloren bei 120° kein Krystallwasser. Eine Bariumbestimmung ergab von 0,2407 Gr. Substanz 0,1164 Ba SO_4,

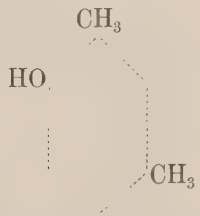
Gefunden:	Berechnet:
28,4 % Ba.	29,3 % Ba.

Zur Behandlung der Säure mit überschüssigem Kalk ward jetzt das Calciumsalz dargestellt. Es ist äusserst leicht löslich und trocknet beim Verdunsten zu einer amorphen, durchscheinenden Masse ein. Mit Kalk innig gemischt ward es der trocknen Destillation unterworfen. Es resultirte ein flüssiges Xylenol, welches sorgfältig getrocknet bei — 20° nicht fest wurde. Dies gilt aber nur für das zuerst von Wurz[1]) erhaltene, flüssige Metaxylenol, alle übrigen von Herrn Professor Jacobsen dargestellten Xylenole haben ein ausgezeichnetes Krystalli-

[1]) Annal. d. Chem. 147, pag. 374.

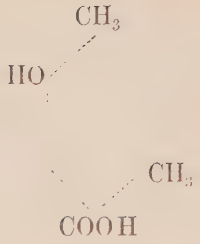
sationsvermögen. Das nicht ganz so leicht wie die übrigen krystallisirende Orthoxylenol konnte hier noch in Frage kommen, da ich nur über geringe Mengen von meinem Xylenol verfügte. Doch zeigte mein Xylenol mit Eisenchlorid die blaue Färbung des Metaxylenols, wodurch sich letzteres wesentlich von allen andern Xylenolen unterscheidet. Durch die Güte des Herrn Professor Jacobsen ward mir eine der meinigen gleiche Menge reines, flüssiges Xylenol zur Verfügung gestellt. In ihr sulfonsaures Bariumsalz übergeführt lieferten beide gleiche Krystalle. Ebenso erhielt ich aus einem Theile meines Xylenols das Tribrommetaxylenol, dessen Schmelzpunkt bei 176° liegt, während das gleiche Orthoderivat bei 169° schmilzt.

Aus der Thatsache, dass durch Abspaltung der Carboxylgruppe aus meiner Oxysäure ein sich vom Metaxylol ableitendes Xylenol entsteht, folgt zunächst, dass bei der 1, 3, 4 Stellung der Methylgruppen im Pseudocumol die an 4 stehende Methylgruppe bei der weitergehenden Behandlung des Pseudocumenols mit Kalihydrat oxydirt wird. Für die Stellung der Gruppen in dem entstandenen, flüssigen Xylenol ist aber nach den neuesten Untersuchungen des Herrn Professor Jacobsen folgendes Schema festgestellt,

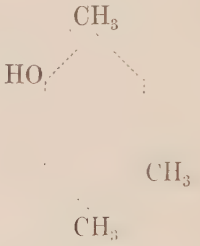


denn er hat aus der diesem Xylenol entsprechenden Sulfonsäure die Xylylsäure erhalten, also einen Körper von der Stellung 1, 3, 4, oder was dasselbe ist 6, 1, 3.

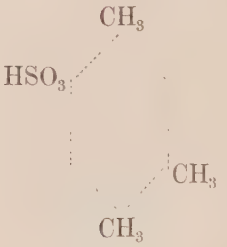
Soll aber mit einem solchen Xylenol eine einbasische Oxysäure zusammenhängen, welche sich zugleich vom Pseudocumol ableitet, so bleibt für die Stellung der Gruppen in dieser Oxysäure nur das folgende Schema übrig.



Aus dieser Constitution der Oxyxylylsäure folgt aber auch für das Pseudocumenol die Formel:

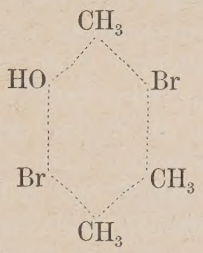


und dem entsprechend für die Pseudocumolsulfonsäure:



Für das zur näheren Charakteristik des Pseudocumenols in dasselbe eingeführte eine Bromatom und für die Sulfonsäuregruppe bleiben noch die 2. und 5. Stellung übrig. Eine Schlussfolgerung über die Stellung dieser Gruppen

gestatten die vorhergehenden Untersuchungen nicht. Dagegen steht für das Dibrompseudocumol die Formel:



ohne Weiteres ausser Frage.

Constitution des Durols.

Die Pseudocumolsulfonsäure gestattete mit geringer Mühe zu einer einbasischen Säure eines Tetramethylbenzols zu gelangen. Dies Tetramethylbenzol musste dann nothwendig die symmetrische Stellung 1, 3, 4, 6 haben. Die Untersuchung vereinfachte sich dadurch noch mehr, dass aus einem solchen Kohlenwasserstoff sich der Theorie nach nur eine einzige einbasische Säure ableiten lässt. Die aus Pseudocumolsulfonsäure erhaltene Säure war also die einzig denkbare des 1, 3, 4, 6 Tetramethylbenzols. Hierdurch war es dann gestattet zu entscheiden, ob dem Durol, welches von Fittich u. Jannasch[1]) aus Monobrompseudocumol dargestellt die Stellung 1, 2, 3, 4 oder 1, 3, 4, 6 zukomme. Denn sobald ich eine Säure erhielt, welche von der von Jannasch[2]) aus Durol erhaltenen Cumylsäure nicht identisch war, so blieb für das Durol nur die Stellung 1, 2, 3, 4 übrig, da meine Säure sich auf jeden Fall von dem Kohlenwasserstoff 1, 3, 4, 6 ableitet. Zugleich wurde damit die Frage entschieden, ob das Bromatom und der Schwefelsäurerest in den entsprechenden Pseudocumolderivaten an derselben Stelle ständen.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 164.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 449.

Die reine, krystallisirte Pseudocumolsulfonsäure verwandelte ich daher in das Natronsalz und schmolz dasselbe mit der $1^1/_2$fachen Menge ameisensauren Natron zusammen. Es trat starke Gasentwickelung ein, und die Schmelze nahm bald eine graugrüne Farbe an. Nach etwa einer Stunde wurde die Operation unterbrochen. Die erkaltete Schmelze wurde nun in Wasser gelöst, angesäuert und der Destillation unterworfen. Das mit Soda neutralisirte Destillat ward eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich in ziemlich reichlicher Menge eine Säure ab, welche in kaltem Wasser unlöslich und in heissem Wasser so schwer löslich, dass sie daraus in grösseren, deutlichen Krystallen nicht zu erhalten war. In Alkohol löste sie sich leicht und krystallisirte daraus in harten Prismen. Aus Benzol, worin sie ebenfals sehr leicht löslich, erhielt ich sie in harten, unregelmässig gruppirten Nadeln, Der Schmelzpunkt derselben lag bei 149 °. Höher erhitzt, sublimirt sie in langen Nadeln.

Alle diese Daten zeigen, dass die Säure mit der von Paul Jannasch[1]) als Oxydationsproduct des Durols beschriebenen Cumylsäure identisch ist. Der Schwefelsäurerest der Pseudocumolsulfonsäure steht also an derselben Stelle, an welcher in der Cumylsäure die Carboxylgruppe steht. Da ferner das Durol aus Monobrompseudocumol und aus Durol die Cumylsäure erhalten, so ist damit auch die gleiche Stellung des Bromatoms und des Schwefelsäurerestes in den betreffenden Pseudocumolderivaten bewiesen. Für das Durol selbst folgt aus diesen Untersuchungen diejenige Stellung der 4. Methylgruppe, welche Jannasch schon als die wahrscheinlichere von den beiden nach seinen Untersuchungen möglich bleibenden, glaubte bezeichnen zu dürfen.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 449.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Jacobsen, spreche ich meinen Dank aus für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung.

Hochachtungsvoll

August Reuter.